
V
B
J
C
BIBLIOTHECA
UNIVERSITATIS
CRACOVIENSIS


V
B
J
C

O POCHODNYCH

M-TOLUCHINAZOLINY

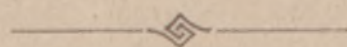
I

KWASU M-HOMOANTRANILOWEGO.

NAPISAŁ

STEFAN NIEMENTOWSKI

DOCENT LWOWSKIEJ SZKOŁY POLITECHNICZNEJ.



Osobne odbicie z XIX. Tomu Rozpr. i Spraw. Wydz. matem.-przyr. Akad. Umiejętn.



KRAKÓW.

DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

pod zarządem A. M. Kosterkiewicza.

1889.



O pochodnych m-toluchinazoliny

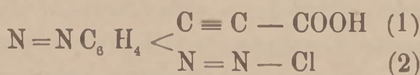
i kwasu m-homoantranilowego.

Napisał

Stefan Niementowski,

docent lwowskiej szkoły politechnicznej.

W ciągu kilku ostatnich lat poznano dwa szeregi izomerycznych zasad aromatycznych, które ze względu na swoją budowę i stosunek, w jakim pozostają do chinoliny, zasługują na szczególną uwagę. Pierwsze, zwane zasadami cinnolinowemi, otrzymał V. v. RICHTER[1]) z kwasu diazo-ortofenylopropiolowego

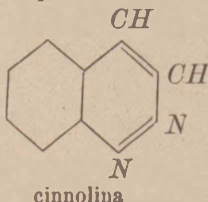


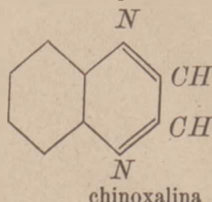
$$N{=}N\,C_6H_4 < \begin{matrix} C \equiv C - COOH & (1) \\ N = N - Cl & (2) \end{matrix}$$

drugie zwane zasadami chinoxalinowemi, otrzymali prawie równocześnie a niezależnie od siebie WILHELM KÖRNER[2])

[1]) V. v. RICHTER. Ber. d. d. chem. G. **XVI**, 677.
[2]) GUGLIELMO KÖRNER. Acc. dei Lincei, Trans. VIII, 219—222, Ber. d. d. chem. G. Refer. **XVII**, 572.

i O. Hinsberg[1]) działaniem glyoxalu na orto-diaminy. Najprostszemi przedstawicielami tych zasad są

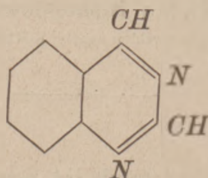




cinnolina i chinoxalina

ciała różniące się tem tylko od chinoliny, że w miejscu jednej trójwartościowej grupy metynowej CH<̄ zawierają w drobinie jeden atom azotu.

Oprócz cinnoliny i chinoxaliny przewidzieć można było możliwość istnienia jeszcze trzeciej istoty zawierającej w tym samym rdzeniu dwa atomy azotu, istoty, której budowę wyrazićby można wzorem



Rzeczywiście w r. 1885 otrzymał A. Weddige[2]) działaniem bezwodnika octowego na o-amidobenzamid pierwsze, tlen zawierające pochodne tej zasady. Później, w części razem z M. Körnerem,[3]) liczbę tych związków znacznie pomnożył i zachowanie się ich wobec rozmaitych odczynników dokładnie zbadał; pomimo to jednak wolnej chinazoliny (tak nazwał on zasadę beztlenową $C_8 H_6 N_2$) otrzymać nie zdołał.

Najprostszą drogą do otrzymania niezawierających tlenu pochodnych tego związku, zdawała mi się metoda podobna

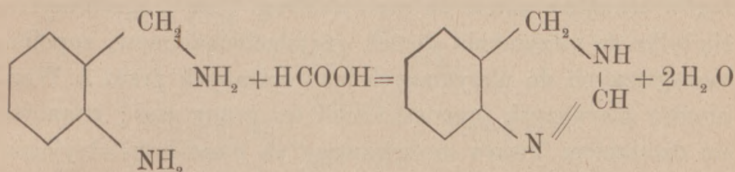
---

[1]) O. Hinsberg. Ber. d. d. chem. G. **XVII**, 318. **XVIII**, 1228, 2870. **XIX**, 483, itd.

[2]) A. Weddige. Jour. f. pr. Chem. (II) 31, 124.

[3]) A. Weddige. Jour. f. pr. Chem. (II), 36, 141. M. Körner. Jour. f. pr. Chem. (II) 36, 155.

do tej, która prowadzi do całej grupy anhydrozasad, a mianowicie, działanie kwasów, czy też ich bezwodników na o-amido-benzylamin i jego homologi. W myśl np. równania:

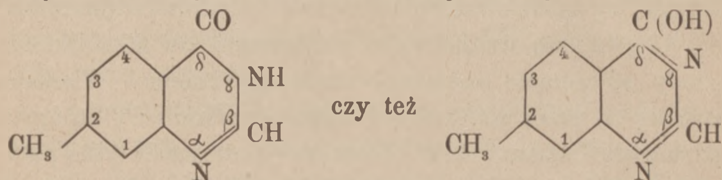


należało się spodziewać, że powstanie dihydrotoluchinazolina.

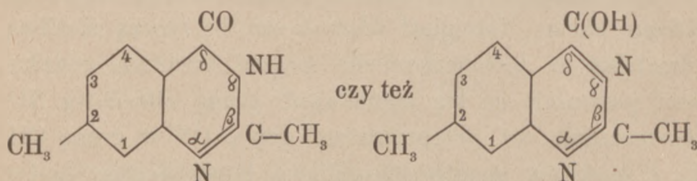
Największą trudnością w preprowadzeniu tego zadania byłoby otrzymanie samego o-amidobenzylaminu. Wiadomo bowiem, że przez nitrowanie acetylobenzylaminu i następną redukcyję H. AMSEL i A. W. HOFMANN [1]), otrzymali tylko para-amidobenzylamin, a z doświadczeń przez nich podanych wynika, że na rozmaitych innych drogach, któremi do związku tego dojść usiłowali, nie podobna spodziewać się pomyślnego i obfitego plonu. Natomiast zdawało mi się rzeczą możliwą, iż działając na nitrobenzonitrile silnemi środkami redukującemi powiedzie mi się zredukować grupę nitroilową NO_2 a równocześnie też przeprowadzić grupę CN w grupę $CH_2 NH_2$, i że w ten sposób stosunkowo łatwo będzie można otrzymywać amidobenzylaminy. Pomimo że przedwstępne próby przedsięwzięte z m-nitro-benzonitrilem (1) CN. $C_6 H_4$. (3) NO_2 nie zostały uwieńczone pomyślnym rezultatem, przeszedłem do doświadczeń z o-nitro-p-tolunitrilem (1) CH_3. $C_6 H_3$. (3) NO_2. (4) NC; — okazało się jednak, że i tutaj podobnie jak w powyższym przypadku grupa sinowa CN pozostaje niezmienioną, grupa zaś NO_2 stosownie do użytych środków redukcyjnych albo tylko częściowo zostaje zredukowaną, albo też daje grupę NH_2 — powstały jednak o-amido-p-tolunitril przy silniejszej redukcyi nie ulega już żadnej zmianie, albo

[1]) HUGO AMSEL u. A. W. HOFMANN: Ber. d. d. chem. Ges. **XIX**, 1284.

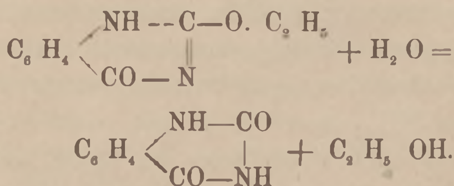
tylko zostaje zmydlonym do o-amido-p-toluylamidu, czy też do kwasu m-homo-antranilowego. Dalsze usiłowania w celu otrzymania amidowanych benzylaminów i ich homologów usunąłem zatem na razie na drugi plan i ograniczyłem się tylko do otrzymania dwóch oxytoluchinazolinów, zupełnie analogicznych do otrzymanych już i opisanych przez A. WEDDIGEGO pierwszych przedstawicieli tej grupy ciał; mianowicie działaniem kwasu mrówkowego na o-amido-p-toluylamid otrzymałem δ-oxy-meta-toluchinazolinę budowy



działaniem zaś bezwodnika octowego na o-amido-p-toluylamid otrzymałem β-metyl-δ-oxy-meta-toluchinazolinę budowy:

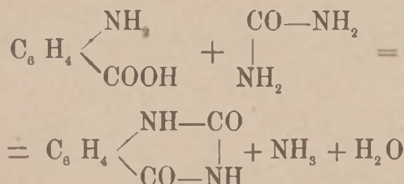


W dalszym przebiegu mej pracy usiłowałem jeszcze następującą drogą dojść do wolnej chinazoliny, a właściwie do pierwszego jej homologu, do m-toluchinazoliny. Działaniem kwasu solnego na etoxylsinamidobenzol otrzymał P. GRIESS [1]) o-uramidobenzoyl

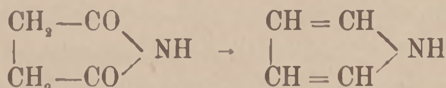


[1]) P. GRIESS: Ber. d. d. chem. Ges. II. 415.

Ten sam związek otrzymał on także stapiając mocznik z kwasem antranilowym



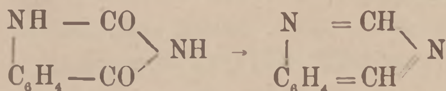
Ze wzoru budowy o-uramidobenzoylu wynika, że należy on do grupy chinazoliny, a różni się od niej tem, iż zawiera dwa atomy tlenu w drobinie. Zważywszy że rozmaite związki tego rodzaju, poddane destylacyi z pyłkiem cynkowym, tracąc tlen, przechodzą w odpowiednie substancyje macierzyste, — że wspomnę tu tylko o przemianie imidu bursztynowego w pyrrol [1])



lub o dokonanej w ostatnich czasach przemianie homo-o-ftalimidu w izochinolinę [2])



należało się spodziewać, że i o-uramidobenzoyl pod wpływem tych samych czynników będzie można zamienić w chinazolinę:

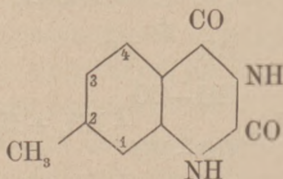


---

[1]) Chichester A. Bell: Ber. d. d. chem. Ges. XIII, 877. August Bernthsen: Tamże XIII, 1047.

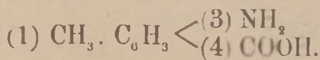
[2]) M. Le Blanc: Tamże XXI, 2299.

Reakcyję tę starałem się urzeczywistnić na najbliższym homologu o-uramidobenzoylu, a mianowicie na m-metyl-o-uramido-benzoylu,



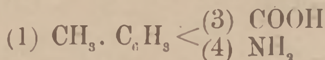
który otrzymałem stapiając mocznik z kwasem m-homoantranilowym lub z jego amidem. Jednakowoż związek ten, destylowany z pyłkiem cynkowym, daje mieszaninę kilku ciał, z których każde w stosunkowo małej występuje ilości, a po oddzieleniu ich od siebie i należytem oczyszczeniu, otrzymałem ilości, które mi dotychczas do rozbioru chemicznego wystarczyć nie mogły.

Wspomniany już raz powyżej o-amido-p-tolunitril (1) CH_3 C_6H_3 (3) NH_2. (4) CN posłużył mi jeszcze jako materyjał do otrzymania kwasu o-amido-p-toluylowego czyli kwasu m-homoantranilowego



$$(1)\ CH_3 . C_6H_3 < {(3)\ NH_2 \atop (4)\ COOH.}$$

Z pomiędzy najbliższych pochodnych kwasu benzoesowego, kwas antranilowy należy do ciał najdokładniej zbadanych. W szeregu toluolu są cztery teoretycznie możliwe kwasy homoantranilowe, z tych jednak dotychczas dokładniej znanym był tylko jeden, mianowicie t. zw. kwas p-homoantranilowy



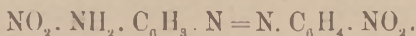
$$(1)\ CH_3 . C_6H_3 < {(3)\ COOH \atop (4)\ NH_2}$$

otrzymany przez O. JACOBSENA [1]) i W. PANAOTOVICA [2]). Kwas m-homoantranilowy zasługuje jeszcze i z tego względu

[1]) O. JACOBSEN: Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 2354.
[2]) W. PANAOTOVIC: Jour. für prakt. Chem. [II] 33, 62.

na szczególniejszą uwagę, że położenie grupy karboxylowej i amidowej jest w nim takie same jak położenie grupy karboxylowej i hydroxylowej w kwasie orselinowym, być więc może, że będzie go można zużytkować do syntezy tego ostatniego kwasu.

Dinitroamidoazobenzol.



$NO_2 . NH_2 . C_6H_3 . N = N . C_6H_4 . NO_2 .$

Do pierwszych prób przedsięwziętych w celu przekonania się czy energiczna redukcyja nitrobenzonitrilów doprowadzić może do amidowanych benzylaminów, postanowiłem użyć m-nitrobenzonitrilu, a to głównie z tego powodu, że z pomiędzy rozmaitych nitraminów, które mi posłużyć mogły do otrzymania odpowiednich sinków, do najbardziej przystępnych należy m-nitranilina. Jakkolwiek doświadczenia moje w zamierzonym kierunku nie doprowadziły do oczekiwanych wyników, to jednak wspominam tu o nich dla tego, że dały mi one sposobność do wyświetlenia istoty pewnego ubocznego wytworu działania, powstającego z m-nitraniliny przy reakcyi Sandmeyera.

Postępowałem dokładnie podług przepisów Sandmeyera zawartych w rozprawie p. t. „*Ueberführung der drei Nitraniline in die Nitrobenzoesäuren*“ [1].

Przy dodawaniu rozczynów azotynu sodowego do rozczynów m-nitraniliny w kwasie solnym, występuje w pierwszej chwili mleczne zmącenie, które następnie zbija się w jasno żółty, kłaczkowaty osad. Osad ten uważa Sandmeyer widocznie za żywicowaciały diazozwiązek. Bez względu na

---

[1]) Traugott Sandmeyer: Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 1492.

powstały osad, wprowadzano roztwory diazozwiązku do przygotowanych roztworów sinku miedziowo-potasowego, dla ukończenia reakcyi płyn kilka minut gotowano i przesączano. Z przesączów wydzielił się m-nitrobenzonitril, zanieczyszczony małemi ilościami sinku miedziawego; jednorazowe wygotowanie z wyskokiem i wydzielenie z tego rozczynu wodą wystarczyły do otrzymania go w stanie chemicznej czystości. Na sączku pozostały znaczne ilości brunatnawo-żółtego osadu, który poddano destylacyi w strumieniu pary wodnej w celu odpędzenia zawartego w nim jeszcze nitrobenzonitrilu. Nielotna pozostałość po osuszeniu przedstawiała brunatnawo żółty proszek, który we wszystkich częściej używanych rozczynnikach, a także w kwasach i zasadach, prawie zupełnie się nie rozpuszczał. Topniał on z rozkładem około 184°C, a na blaszce spalał się bardzo żywo niepozostawiając prawie żadnej pozostałości. Własności związku tego naprowadziły mię na myśl, że jest on identyczny z otrzymanym i opisanym przez Hallmanna [1]) dinitroamidoazobenzolem. W przypuszczeniu tem utwierdziły mię rozbiory dokonane z substancyją oczyszczoną przez krystalizowanie z wrzącego wyskoku amylowego, z którego związek ten wydziela się w złoto-żółtych połyskujących igłach. Punkt topienia i rozkładu podniósł się przytem na 191—192°C:

I). 0·1823 gr. związku osuszonego w eksykatorze dały 0·3410 gr. CO_2 i 0·0564 gr. wody.

II). 0·2170 gr. dały 0·4053 gr. bezwodnika węglowego i 0·0674 gr. wody.

III). 0·1020 gr. tejże substancyi dały 22·2 cm. sześć. azotu przy 15°C i 735 mm. ciśn. barometr.

---

[1]) Hallmann: Ber. d. d. chem. Ges. IX, 389.

	Znaleziono			Obliczono dla
	I.	II.	III.	$C_{12}H_9N_5O_4$
C.	51·01	50·93	—	50·17
H.	3·43	3·42	—	3·14
N.	—	—	24·72	24·39

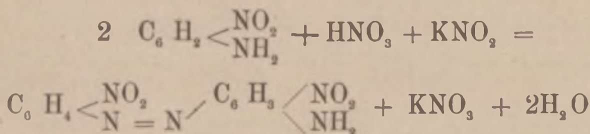
Ażeby się przekonać, że związek powyższy zawdzięcza powstanie swoje wyłącznie działaniu azotynu sodowego na chlorowodan m-nitraniliny, odsączyłem żółty kłaczkowaty osad, który się utworzył przy zlaniu obydwóch rozczynów. Z 13·8 gr. nitraniliny otrzymałem 7 gr. tego osadu, reszta nitraniliny pozostała w postaci diazozwiązku w roztworze i dała, po wlaniu jej do roztworu sinku miedziowo-potasowego, 5 gr. czystego m-nitrobenzonitrilu. Żółty osad krystalizował się z alkoholu amylowego w rubinowo czerwonych igłach i topniał z rozkładem około 191 °C. Przy rozbiorze dał liczby zgodne z powyższemi:

0·37565 gr. substancyi dały 0·6980 gr. bezwodnika węglowego i 0·1115 gr. wody.

	Znaleziono	Oblicz. dla $C_{12}H_9N_5O_4$
C.	50·67	50·17
H.	3·29	3·14.

Ażeby usunać wszelkie wątpliwości, jakieby się nasunąć mogły z powodu różnic w zabarwieniu dwóch preparatów różnemi drogami otrzymanych, lub z powodu różnic w temperaturach topliwości znalezionych przezemnie (191—192 °C) a podanych przez Hallmanna (175—6 °C.), postanowiłem powtórzyć otrzymanie dinitroamidoazobenzolu podług przepisów Hallmanna i związki te bezpośrednio porównać.

W tym celu w myśl równania:

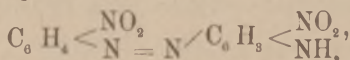


$$2\ C_6H_4<^{NO_2}_{NH_2} + HNO_3 + KNO_2 =$$

$$C_6H_4<^{NO_2}_{N=N}\diagup C_6H_3 \langle^{NO_2}_{NH_2} + KNO_3 + 2H_2O$$

27·5 gr. m-nitraniliny rozpuszczonej w wyskoku zadałem 6·5 gr. kwasu azotowego (c. g. 1·52) i do rozczynu tego wlałem zwolna rozczyn wodny 8·5 gr. azotynu potasowego. Powstały przytem żółty osad badanego związku ważył 24 gr. co odpowiada 85% ilości teoretycznej. (Z wyskokowego przesączu wydzielono wodą jeszcze około 2 gr. niezmienionej m-nitraniliny). Osad ten wygotowywano wyskokiem amylowym, przyczem otrzymałem trzy frakcyje: pierwsza, stosunkowo najłatwiej rozpuszczalna, była zabarwioną rubinowo-czerwono i topniała z rozkładem w 189—191°C., druga frakcyja żółto-czerwona topniała z rozkładem w 191°C., trzecia najtrudniej rozpuszczalna i widocznie najczystsza, barwy żółtej, topn. z rozkł. w 193—194°C. Prawdopodobnie więc rubinowo czerwone zabarwienie substancyi pochodzi od pewnych obcych przymieszek, które jednak z trudnością tylko dają się oddzielić.

Z doświadczeń tych wynika, że związek przezemnie otrzymany przy diazotowaniu m-nitraniliny jest identycznym z opisanym przez Hallmanna dinitroamidoazobenzolem



$$C_6H_4<^{NO_2}_{N=N}\diagup C_6H_3<^{NO_2}_{NH_2},$$

że dalej związek ten topnieje w 193—194°C z rozkładem, nie zaś jak Hallmann podaje w 175—176°C i wreszcie, że związek ten jest identycznym ze związkiem opisanym przez P. Griessa [1]) pod nazwą diazoamidonitrobenzolu (o p. top. 195·5°C) budowy:



$$C_6H_4<^{NO_2}_{N=N-NH}{}^{NO_2}>C_6H_4,$$

który Griess otrzymał wprowadzając do alkoholowego rozczynu m-nitraniliny wolny kwas azotawy.

Na razie trudno jeszcze stanowczo orzec, które zapatrywanie na budowę tego związku, czy Griessa czy Hall-

---

[1]) P. Griess: Ann. Chem. Pharm. 121.

MANNA, ma za sobą więcej prawdopodobieństwa. Doświadczenia, któreby do rozwiązania tej kwestyi pewnych danych przysporzyć mogły, jakoto działanie kwasu azotawego i bezwodnika octowego, są jeszcze w toku.

Jako środka redukującego do zamiany m-nitro-benzonitrilu na amidobenzylamin używałem wyskoku bezwodnego i metalicznego sodu, jednakowoż i ten środek, w innych razach tak energicznie działający, okazał się w niniejszym wypadku zasłabym. Główny wytwór działania stanowiło tu ciemno brunatne ciało bezpostaciowe, o własnościach kwaśnych, należące prawdopodobnie do grupy azozwiązków, a powstałe widoczne wskutek częściowej tylko redukcyi grupy NO_2.

Z parą wodną przedystylowały minimalne ilości jakiejś istoty zasadowej o dość silnym zapachu, której chlorowodan z chlorkiem platynowym dał osad bezkształtny, kłaczkowaty, ulegający w krótkim czasie na powietrzu rozkładowi. Prawdopodobnem jest, że redukcyja m-amido-benzonitrilu dałaby więeej obiecujące wyniki.

o-Nitro-p-tolunitril.

(1) $CH_3 . C_6 H_3 .$ (3) $NO_2 .$ (4) CN.

Związek ten, stanowiący materyjał do całej niniejszej pracy, otrzymywałem podług metody SANDMEYERA z m-nitro-p-toluidiny $CH_3 . C_6 H_3 . NO_2 . NH_2$. ($CH_3 : NO_2 : NH_2 =$ 1 : 3 : 4).

Z 15 gr. dokładnie sproszkowanej m-nitro-p-toluidiny zrobiłem zawiesinę w 500 gr. wody zakwaszonej 17·6 cm. sześć. kwasu solnego o c. gat. 1·17 i dolewałem doń zwolna roz-

czyn 7 gr. azotynu sodowego w 40 gr. wody. Równocześnie w drugiej kolbie rozpuszczałem 25 gr. siarkanu miedziowego w 150 gr. wody, ogrzewałem rozczyn na 60—80°C. i dodawałem doń w kawałkach 28 gr. sinku potasowego (96%). Do otrzymanego w ten sposób rozczynu sinku miedziawo-potasowego dolewałem następnie powyższy rozczyn diazozwiązku, ku końcowi działania płyn zagotowywałem i przez sączek fałdzisty przesączałem. Z przesączu po ostygnięciu wykrystalizowuje się mieszanina nitrotolunitrilu i sinku miedziawego; od tego ostatniego uwalnia się nitril przez jednorazowe wygotowanie z wyskokiem i wydzielenie z tego rozczynu zapomocą wody. Znacznie większe ilości sinku pozostają na sączku w postaci ciemno brunatnego, przy ostygnięciu krystalicznie krzepnącego oleju. Olej ten wygotowuje się dopóty z świeżemi ilościami wody, dopóki jeszcze z rozczynów wodnych nitril się krystalizuje. W ten sposób ogółem otrzymuje się do 90% ilości teoretycznej zupełnie czystego o-nitro-p-tolunitrilu.

o-Nitro-p-tolunitril krystalizuje się z wody w długich, blado-żółto zabarwionych igłach, o p. topl. 101°C.

We wszystkich organicznych rozczynnikach związek ten jest bardzo łatwo rozpuszczalny. We wrzącej wodzie rozpuszcza się trudno. Sublimuje dość łatwo, a także destyluje z parą wodną lecz tylko w małej ilości.

I). 0·3424 gr. nitrilu osuszonego na powietrzu dały 0·7418 gr. bezwodnika węglowego i 0·11815 gr. wody.

II). 0·1832 gr. dały 28·9 cm. sz. azotu, przy 17°C i 734 mm. ciśnienia barometr.

	Znaleziono		Obliczone
	I	II	dla $CH_3 . C_6H_3 . NO_2 . CN$.
C	59·09	—	59·26%
H	3·83	—	3·70%
N	—	17·74	17·28%

Redukcyja związku tego wyskokiem i sodem metalicznym, podobnie jak redukcyja m-nitro-benzonitrilu, nie doprowadziła do żadnego celu. Tutaj także grupa nitroilowa w części tylko została zredukowaną, wskutek czego główny wytwór działania stanowiło brunatne, bezpostaciowe ciało, bynajmniej niezachęcające do bliższego badania.

o-Amido-p-tolunitril.

(1) CH_3. C_6H_3. (3) NH_2. (4) CN.

Najlepszym środkiem do redukcyi o-nitro-tolunitrilu na o-amido-p-tolunitril okazała się cyna i kwas solny. Na jednę część nitrotolunitrilu bierze się trzy części cyny, zalewa się tę mięszaninę rozcieńczonym kwasem solnym i pozostawia w spokoju. Uwalniające się przytem ciepło wystarcza zazwyczaj do doprowadzenia działania do końca, to jest do chwili, gdy oleiste krople nitro-nitrilu, które w gorącym płynie są zawieszone, zupełnie nie znikną. Niekiedy, gdy redukcyja ma przebieg bardzo powolny, w miarę rozpuszczania się nitronitrilu wydziela się z cieczy czerwony związek, który, jak to poniżej wykazanem będzie, przedstawia pierwszy produkt redukcyi o-nitro-p-tolunitrilu, t. j. azoxytolunitril. Klarowny wytwór redukcyi rozcieńcza się znaczą ilością wody, przyczem zwykle znaczna część utworzonego o-amido-p-tolunitrilu wydziela się w postaci żółtego krystalicznego osadu, który już po jednorazowem przekrystalizowaniu z wyskoku posiada dokładny punkt topliwości 94°C. Pozostałą resztę amidotolunitrilu wydziela się z kwaśnego płynu, po strąceniu cyny siarkowodem, małym nadmiarem wodnika sodowego. Z alkalicznego przesączu kwasem solnym wydziela się jeszcze małą ilość kwasu homoantranilowego, powstałego wskutek zmydlenia amidotolunitrilu. Jeśli podparowane przesącze od siarczku cynowego pozostawi się dłuższy czas w spokoju, to

już z kwaśnego roztworu krystalizuje się wolny kwas m-homo antranilowy i o-amido-p-tolunitril, w dość wielkich, zbitych kryształkach.

Wydatek amidosinku, niewliczając w to równoczeście powstającego kwasu homoantranilowego, dochodzi zwykle do 80% ilości teoretycznej.

Zupełne oczyszczenie amidosinku przedstawia pewne trudności, raz dlatego, że otrzymuje się go już zwykle z małą przymieszką kwasu homoantranilowego, powtóre i z tego powodu, że bardzo łatwo ulega zmydleniu. W przybliżeniu oddzielić go można od kwasu homoantranilowego zapomocą krystalizowania z eteru naftowego, w którym amidotolunitril znacznie łatwiej się rozpuszcza, poczem kilkakrotna krystalizacyja z rozcieńczonego wyskoku najprędzej prowadzi do celu.

I.) 0·23655 gr. substancyi (osuszonej w eksykatorze) dały 0·62285 gr. bezwodnika węglowego i 0·1303 gr. wody.

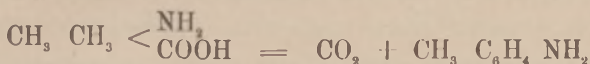
II.) 0·1423 gr. substancyi dały 27·8 cm. sz. azotu, przy 18°C i 732 mm. ciśn. barometryczn.

	Znaleziono I	Znaleziono II	Oblicza się dla $CH_3\ C_6H_3 < \frac{NH_2}{CN}$
C	71·81%	—	72·72%
H	6·12 „	—	6·06 „
N	—	21·75	21·21 „

o-Amido-p-tolunitril krystalizuje się z rozcieńczonego wyskoku w cienkich sześciobocznych listkach, rzadziej w ściętych igłach, barwy białej lub żółtawej, o połysku perłowej macicy. Topnieje w 94°C. Nierozpuszczalny w zimnej, rozpuszczalny w gorącej wodzie. Bardzo łatwo rozpuszczalny w alkoholu, chloroformie, acetonie i benzolu, rozpuszczalny w eterze zwykłym i w naftowym (frakcyja 100—120°C).

Lotny z parą wodną. Jest słabą zasadą, gdyż już woda wydziela go z rozczynu w kwasie solnym.

Ogrzewany ze zgęszcz. kwasem solnym w zatopionej rurce do 180°C, rozłożył się na bezwodnik węglowy, amoniak i metatoluidinę. Rozkład ten poprzedzonym być musiał utworzeniem się kwasu homoantranilowego, który dopiero w myśl równania

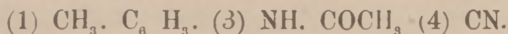


$$CH_3\ CH_3 < {NH_2 \atop COOH} = CO_2 + CH_3\ C_6H_4\ NH_2$$

rozłożył się na bezwodnik węglowy i m-toluidinę. m-Toluidinę wydzielono ługiem sodowym z rozczynu jej w kwasie solnym, wyciągnięto eterem, osuszono chlorkiem wapniowym, przedestylowano i zapomocą bezwodnika octowego przeprowadzono w acetylozwiązek; ten ostatni po przekrystalizowaniu z rozcieńczonego wyskoku topniał zgodnie z odpowiedniemi podaniami w 65·5°C.

Usiłowania zredukowania o-amido-p tolunitrilu pozostały bez skutku, żaden z użytych środków redukcyjnych, jako to: wyskok etylowy i sód, wyskok amylowy i sód, cyna i kwas solny, cynk i kwas solny, nie doprowadziły do szukanego o-amido-p-tolylamidu (o-amido-p-tolubenzylaminu).

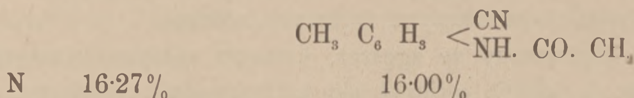
o-Acetamido-p-tolunitril.



$$(1)\ CH_3.\ C_6\ H_3.\ (3)\ NH.\ COCH_3\ (4)\ CN.$$

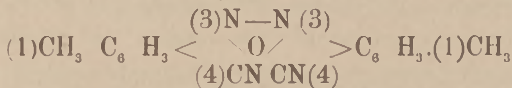
o-Amido-p-tolunitril gotowałem kilkanaście minut z bezwodnikiem octowym przy podniesionym chłodniku. Przy ostygnięciu, wytwór działania zakrzepł w zbitą masę białych igiełek, które po przekrystalizowaniu z rozwodnionego wyskoku topniały w 133°C.

0·1584 gr. substancyi (osuszonej w eksykatorze) dały 23,2 cm. sz. azotu, przy 19°C i 732 mm. ciśnienia barom.

	Znaleziono	Obliczono dla
		 $CH_3\ C_6\ H_3 < {CN \atop NH.\ CO.\ CH_3}$
N	16·27%	16·00%

o-Acetamido-p-tolunitril jest nierozpuszczalny w zimnej, trudno rozpuszczalny we wrzącej wodzie. Bardzo łatwo rozpuszcza się w wyskoku, acetonie, benzolu, chloroformie i w zwykłym eterze. Trudno rozpuszczalny w dwusiarczku węgla i we wrzącym eterze naftowym (frakcyja 100—120°C). Ciało to jest natury obojętnej, na zimno nie rozpuszcza się bowiem ani w kwasach ani w alkaliach.

o-Azoxy-p-tolunitril.



$$(1)CH_3\ C_6\ H_3 < {(3)N - N(3) \atop {\diagdown O \diagup \atop (4)CN\ \ CN(4)}} > C_6\ H_3.(1)CH_3$$

Jak to już powyżej przy opisie o-amido-p-tolunitrilu wspomniałem, powstaje niekiedy obok tego związku przy redukcyi nitrotolunitrilu ciało czerwone, krystalizujące się jeszcze w ciągu reakcyi z silnie kwaśnego płynu w dość wielkich zbitych kryształkach.

Określić bliżej warunki w jakich związek ten przy redukcyi cyną i kwasem solnym najłatwiej powstaje, byłoby na razie przynajmniej rzeczą niemożliwą; często redukowałem równocześnie po kilka partyj nitronitrilu w zupełnie tych samych na pozór warunkach, i w jednej kolbie otrzymywałem dość znaczne ilości, dochodzące czasami do 20% użytego nitronitrilu, w drugiej ani śladu ciała czerwonego.

Związek ten analizowałem po kilkakrotnem przekrystalizowaniu z 95% wyskoku i otrzymałem liczby odpowiadające dokładnie obliczonym dla azoxytolunitrilu:

I.) 0·2697 gr. substancyi osuszonej w eksykatorze dały 0·6845 gr. bezwodnika węglowego i 0·1093 gr. H_2O.

II.) 0·1740 gr. tejże substancyi dały 32,2 cm. sz. azotu przy temporaturze = 21·5°C i 735 mm. ciśnienia barometr.

	Znaleziono		Obliczono dla
	I	II	$CH_3\,C_6\,H_3 \underset{N-N}{\overset{CN\quad CN}{<\!/O\backslash\!>}} C_6\,H_3 . CH_3$
C	69·22	—	69·56 %
H	4·50	—	4·35 „
N	—	20·41	20·29 „

Że związek ten jest rzeczywiście azoxytolunitrilem, potwierdza i ta okoliczność, że tworzy on się z wielką łatwością przy redukcyi nitrotolunitrilu amalgamem sodowym w roztworze wyskokowym. Jednakowoż i w tym razie uważać należy, ażeby nie użyć zbytniego nadmiaru amalgamatu, i ażeby redukcyja nie była zbyt energiczną, łatwo bowiem zamiast azoxytolunitrilu otrzymać można amidotolunitril. Najkorzystniej jest redukować w słabo kwasem octowym zakwaszonym płynie, oddestylować nadmiar alkoholu i ciecz pozostawić w spokoju do krystalizacyi.

Usiłowałem także otrzymać ten związek przez redukcyję nitronitrilu alkoholowym wodnikiem potasowym, w tym przypadku jednak widocznie równocześnie zostają zmydlone grupy sinowe, gdyż wytworem działania był brunatny bezpostaciowy związek natury kwaśnej.

Azoxytolunitril krystalizuje się z wyskoku w rozgałęzionych, pomarańczowo - czerwonych igiełkach topniejących w 182°C.

Przy krystalizowaniu się azoxytolunitrilu zauważyłem raz szczególniejsze zjawisko. Chcąc otrzymać większe kryształki, zagotowałem rozczyn wyskokowy do wrzenia i pozostawiłem go w spokoju aby powolnie ostygł. Wtem, prawie w jednej chwili skrzepła cała gorąca jeszcze zawartość zlewki, z jakie $^1/_2$ litra płynu, w jednę masę krystaliczną z włoskowatych igiełek złożoną, barwy prawie zupełnie białej, o słabym śmie-

tankowym odcieniu. W ciągu następnej półgodziny, w miarę jak płyn ostygał, jasne te igiełki zamieniały się na bardziej zbite, czerwone, które na dno zlewki opadały. Jasne igły, wydobyte z płynu i w celu oznaczenia ich punktu topliwości umieszczone na bibule, czerwienieją prawie natychmiast, przechodząc w bardziej zbitą odmianę.

Związek ten w wyskoku, nawet we wrzącym trudno rozpuszczalny, a rozczyny te okazują silną i bardzo piękną różowo-zielonawą fluorescencyję. Znacznie łatwiej, i to już na zimno, rozpuszcza się w acetonie, bardzo łatwo (na zimno) rozpuszcza się w chloroformie i krystalizuje się zeń, prawie po zupełnem wyparowaniu rozczynnika, w wielkich, bardzo dobrze wykształconych kryształkach.

Rozpuszczalny w benzolu. W dwusiarczku węgla i w zwykłym eterze, nawet we wrzącym, rozpuszcza się nadzwyczaj trudno, natomiast łatwo we wrzącym lodowym kwasie octowym.

W rozcieńczonych kwasach i w alkaliach nie rozpuszcza się. W zgęszczonym kwasie siarkowym rozpuszcza się żółtawo-czerwono, a rozczyn taki badany za pomocą spektroskopu okazuje tylko jednostronną absorbcyję promieni niebieskich i fioletowych, bez żadnych szczególnych prążków.

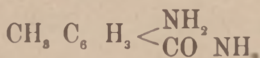
o-Amido-p-toluylamid.

(1) CH_3. C_6H_3. (3) NH_2. (4) $CONH_2$.

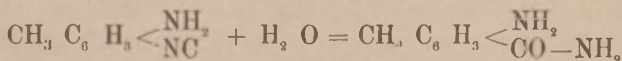
Amid kwasu o-amido-p-toluylowego otrzymałem jako produkt pośredni przy zmydlaniu o-amido-p-tolunitrilu. Sposób postępowania jest następujący: 2 części o-amido-p-tolunitrilu gotuje się z jedną częścią wodnika potasowego, rozpuszczonego w 40 częściach wody, dwie do trzy godziny przy podniesionym chłodniku, tj. do tej chwili gdy ostatnie krople sinku, który w postaci oleju w cieczy się znajduje, zupełnie się rozpuszczą. Wówczas alkaliczny płyn przez sączek fałdzisty szybko się przesącza i pozostawia do osty-

gnięcia, przyczem krystalizuje się amid o-amido-p-toluylowy w pięknych, białych, lub żółtawo zabarwionych listkach. Z przesączu od amidu, po zakwaszeniu kwasem solnym, można eterem wykłócić kwas m-homoantranilowy, powstały równocześnie przez dalej idące zmydlenie.

0·1345 gr. związku osuszonego w eksykatorze dały 22·2 gr. azotu, przy 15°C i 733 mm. ciśnienia barometr.

	Znaleziono	Obliczono dla
		 $CH_3\,C_6\,H_3<^{NH_2}_{CO\,NH_2}$
azotu	18·69%	18·66%

Związek ten powstał zatem z o-amido-p-tolunitrilu przez przyłączenie się doń jednej drobiny wody podług równania:



$$CH_3\,C_6\,H_3<^{NH_2}_{NC} + H_2\,O = CH_3\,C_6\,H_3<^{NH_2}_{CO-NH_2}$$

Krystalizuje się on w białych, bardzo cienkich listkach, które silnie załamują światło, rzadziej w długich igłach o jedwabistym połysku; przy bardzo powolnem parowaniu wyskokowych rozczynów krystalizuje się w trójkątnych, dość wielkich lecz cienkich tabliczkach. Topnieje w 146—147°C

W wykoku, acetonie i chloroformie już na zimno łatwo rozpuszczalny; rozpuszczalny we wrzącej wodzie i we wrzącym benzolu, dość trudno rozpuszczalny we wrzącym eterze naftowym. Nierozpuszczalny w dwusiarczku węgla.

Chlorowodan tej silnej zasady otrzymałem rozpuszczając amid w kwasie solnym. Jest on bardzo łatwo rozpuszczalny we wodzie. Krystalizuje się w śnieżno-białych, jedwabisto lśniących igłach, zawierających jednę drobinę wody krystalizacyjnej, która jednak już w eksykatorze przez kwas siarkowy zostaje pochłoniętą.

I.) 0·5609 gr. soli osuszonej na powietrzu straciły w eksykatorze 0·0451 gr. wody.

II.) 0·2478 gr. soli bezwodnej dały 0·1891 gr. chlorku srebra, co odpowiada 0·00467808 gr. chloru.

III.) 0·2678 gr. soli bezwodnej dały 0·2027 gr. chlorku srebra, co odpowiada 0·0050145 gr. chloru.

	Znaleziono		Obliczono dla:
	I		$(C_8 H_{10} N_2 O. HCl) + 1aq$
wody:	8·04%		8·81%
	II	III	$C_8 H_{10} N_2 O. HCL$
chloru:	18·88%	18·72%	19·03%

Prawdopodobnie wszyscy chemicy przyjmują, że, przy zmydlaniu sinków na odpowiednie kwasy, występują jako wytwory pośrednie amidy. Pomimo to jednak w żadnym z częściej używanych podręczników chemicznych nie znalazłem wzmianki o tej reakcyi przy opisie ogólnych metod służących do otrzymywania amidów, a jednak metoda zmydlania, ze względu na swoją przystępność i prostotę, zasługiwałaby w wielu przypadkach na pierwszeństwo przed wszystkiemi innemi. Szczególniej należałoby metody tej używać w tych wszystkich razach, w których należy się spodziewać amidu o silnie zasadowych własnościach, wówczas bowiem oddzielenie go od równocześnie powstać mogącego kwasu nie przedstawiałoby żadnych trudności.

W literaturze znajduje się bardzo wiele podań wskazujących, że reakcyja ta jest zupełnie ogólną. Tak np. otrzymał Weith [1]) z o-tolunitrilu, przez ogrzewanie z alkoholowym wodnikiem potasowym, o-toluylamid (1) CH_3. $C_6 H_4$. (2) $CO NH_2$; Ferdynand Tiemann i R. Stephan [2]) otrzy-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **VI**, 419.
[2]) Tamże **XV**, 2035.

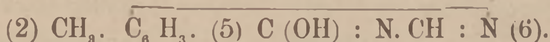
mali amid kwasu α-anilidopropionowego $CH_3 . CH (NH. C_6 H_5) CO NH_2$, pozostawiając przez pewien przeciąg czasu odpowiedni nitril w zgęszczonym kwasie siarkowym; w ten sam sposób otrzymali Tiemann [1]) amid kwasu α-anilidoizomasłowego $(CH_3)_2 : C. (NH. C_6 H_5) CO NH_2$, A. W. Hofmann [2]) octoxylamid $C_7 H_{15} CO NH_2$, E. Bornemann [3]) amid kwasu m-toluylanilidooctowego $(1) CH_3 . C_6 H_4 . (3) [CH (C_6 H_5 . NH) CO NH_2]$, E. Lutz [4]) tridecylamid $C_{12} H_{25} CO NH_2$ i duodecylamid [5]) $C_{11} H_{23} CO NH_2$. W podobny sposób, bo przez pozostawienie nitrilu ze zgęszczonym kwasem solnym, otrzymał Arnold Reissert [6]) z α-fenylhydracydopropionitrilu odpowiedni amid $CH : CH (N_2 H_2 . C_6 H_5) CO NH_2$. C. Nourisson [7]) otrzymał amid kwasu p-brom-o-toluylowego przez 1 ½ godzinne ogrzewanie nitrilu z wyskokowym wodnikiem sodowym. Podług spostrzeżeń udzielonych mi łaskawie przez prof. Dr. Augusta Freunda, powstaje przy zmydlaniu sinku izobutylowego amid waleryjanowy o p. top. 136—136·6°C. ten sam, który znacznie później otrzymali Ernst Schmidt i Rudolf Sachtleben [8]) działaniem wyskokowego amoniaku na ester metylowy kwasu izobutylomrówkowego. W literaturze znalazłoby się jeszcze wiele innych przykładów zamiany sinków na odpowiednie amidy przez proste zmydlanie, przytoczone wystarczą jednak prawdopodobnie ażeby stwierdzić zupełną ogólność tej metody.

---

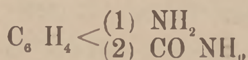
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **XV**, 2042.
[2]) Tamże, **XVII**, 1408.
[3]) Tamże, **XVII**, 1471.
[4]) Tamże, **XIX**, 1439.
[5]) Tamże, **XIX**, 1441.
[6]) Tamże, **XVII**, 1453.
[7]) Tamże, **XX**, 1016.
[8]) Ann. Chem. u. Pharm. **193**, 102.

δ-Oxy-m-toluchinazolina

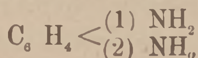
(Anhydro-formyl-o-amido-p-toluylamid)



A. WEDDIGE zauważył niedawno, że o-amido-benzamid



zachowuje się w obec kwasu mrówkowego lub bezwodnika octowego zupełnie podobnie jak o-fenylendwuamin



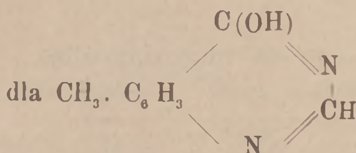
t. j. że tak jak ten ostatni pod działaniem powyższych środków przechodzi najpierw w formylo, lub też w acetylopochodne, które przy ogrzaniu tracą jednę drobinę wody przechodząc w nowe związki, podobne do anhydrozwiązków powstających z o-diaminów. Ponieważ obecnie miałem w rękach znaczniejsze ilości najbliższego homologu o-benzamidu, mianowicie o-amido-p-toluylamidu, powtórzyłem przeto na nim reakcyje opisane przez WEDDIGEGO. o-Amido-p-toluylamid i kwas mrówkowy kondensują się przy ogrzaniu bardzo szybko, amidogrupa łączy się z grupą karboxylową i zaraz potem występuje woda, tak że wytworem działania jest połączenie pochodne toluchinazoliny, a nie, jakby się spodziewać należało, formamidotoluylamid, jak to następujące rozbiory wskazują:

I). 0·2208 gr. związku osuszonego w eksykatorze dały 0·5488 gr. bezwodnika węglowego i 0·1041 gr. wody.

II). 0·1690 gr. tegoż związku dały 26,5 cm. sz. azotu, przy 21°C. i 735 mm. ciśn. barometr.

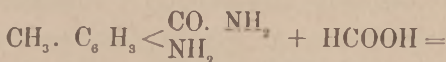
Dość łatwo rozpuszczalny w alkaliach, trudniej w kwasach.

Obliczono — Znaleziono

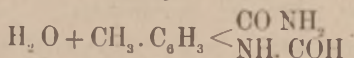


		I	II
C_9 — 108	. . 67·50%	67·78%	—
H_8 — 8	. . 5·00%	5·23%	—
N_2 — 28	. . 17·50%	—	17.35%
O — 16	. . 10·00%	—	—
160	100		

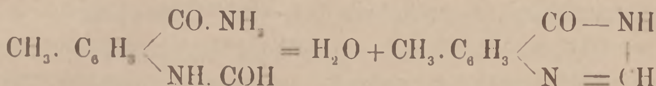
Utworzenie się tego związku miało zatem miejsce w dwóch fazach:



$$CH_3.\ C_6H_3<^{CO.\ NH_2}_{NH_2} + HCOOH =$$

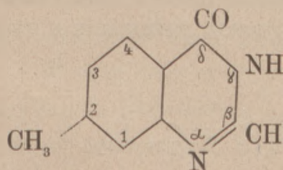


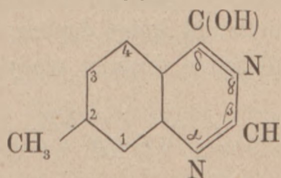
$$H_2O + CH_3.C_6H_3<^{CO\ NH_2}_{NH.\ COH}$$



$$CH_3.\ C_6H_3<^{CO.\ NH_2}_{NH.\ COH} = H_2O + CH_3.C_6H_3<^{CO — NH}_{N = CH}$$

a budowę jego opierając się na pracach WEDDIGEGO wyrazić można jednym z następujących rozwiniętych wzorów:





δ-Oxy-m-toluchinazolina krystalizuje się z wyskoku w zbitych lecz drobnych niewyraźnych kryształkach top. w 237—238°C. We wrzącym wyskoku etylowym jest związek ten trudno rozpuszczalny, a jeszcze trudniej we wrzącym chloroformie i w acetonie, znacznie łatwiej rozpuszczalny we wrzącym wyskoku amylowym. We wodzie prawie zupełnie nierozpuszczalny. Do wrzącego benzolu przechodzą zaledwie ślady tego związku.

β-Metyl-δ-oxy-m-toluchinazolina
(Anhydro-acetyl-o-amido-p-toluylamid)



$$(2)\ CH_3.\ C_6\ H_3.\ (5)\ C(OH):N.\ C(CH_3):N\ (6)$$

W celu otrzymania tego związku, gotowałem o-amido-p-toluylamid z bezwodnikiem octowym godzin kilka przy podniesionym chłodniku. Otrzymaną masę krystaliczną po zmięszaniu z wodą zebrałem na sączku, przemyłem wodą i na porowatej porcelanie osuszyłem. Następnie krystalizowałem ją z wrzącej wody, w której wprawdzie jest trudno rozpuszczalną, lecz zato, szczególniej z rozczynów rozcieńczonych, krystalizuje się po upływie dłuższego czasu w cieniutkich jak włos, długich, promienisto z jednego punktu rozchodzących się igłach. Punkt topliwości leżał po pierwszej krystalizacyi w granicach 100—200°C, po drugiej i trzeciej wzniósł się na 250°, a po kilkakrotnych dalszych krystalizacyjach topniał ten związek niezmiennie i ostro w 255°C. Prawdopodobnie, pomimo nadmiaru bezwodnika octowego, którego do reakcyi użyto, powstał tu głównie acetyloamidotoluylamid, który dopiero przy dłuższem gotowaniu z wodą utracił jednę drobinę wody



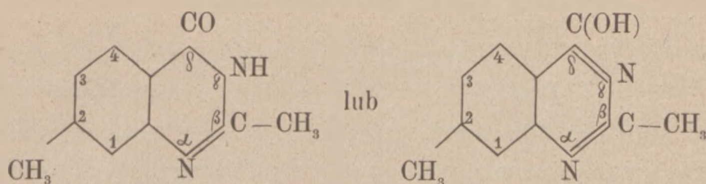
$$CH_3.\ C_6\ H_3 < {CO\ NH_2 \atop NH.\ CO.\ CH_3} = H_2\ O + C_{10}\ H_{10}\ N_2\ O$$

i przeszedł w β-metyl-δ-oxy-m-toluchinazolinę.

0·0840 gr. tej istoty dały 12,2 cm. sz. azotu, przy 726 mm. ciśn. barometr. i 15°C.

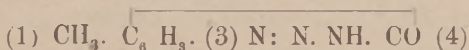
	Znaleziono	Obliczono dla $C_{10}\ H_{10}\ N_2\ O$
azotu	16·29%	16·09%

W myśl badań Weddidgego budowę tego ciała należałoby wyrazić wzorem:



β-Metyl-δ-oxy-m-toluchinazolina krystalizuje się w białych igłach topn. w 255°C. W wyskoku, acetonie i w chloroformie jest ona już na zimno łatwo rozpuszczalną; bardzo trudno rozpuszcza się w zwykłym eterze i we wrzącej wodzie. Bardzo łatwo rozpuszczalna we wrzącym benzolu, znacznie trudniej we wrzącym eterze naftowym (fr. 100—120°C) Rozpuszcza się zarówno w kwasach jakoteż i w zasadach.

Toluylazimid

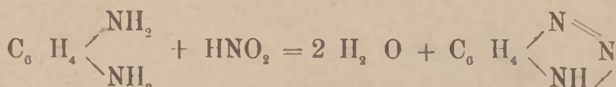


(1) $CH_3 . C_6 H_3 . (3) N : N . NH . CO$ (4)

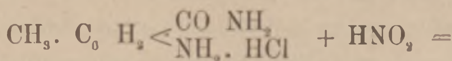
Ponieważ, jak to w dalszym ciągu wykazanem będzie, z kwasu m-homoantranilowego działaniem azotynu sodowego otrzymałem kwas m-homosalicylowy, należało się przeto spodziewać, że z amidu kwasu m-homoantranilowego, tj. z o-amido-p-toluylamidu, działaniem tego samego odczynnika otrzymam amid kwasu m-homo-salicylowego.

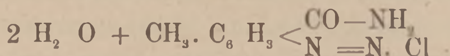
W tym celu wodny rozczyn chlorowodanu o-amido-p-toluylamidu zmięszałem z obliczoną ilością wodnego rozczynu azotynu sodowego i powoli w kąpieli wodnej ogrzewałem. Przytem wydzielił się w znacznej ilości nowy związek krystalizujący się w białych igłach, który wkrótce całą masę płynu zupełnie wypełnił.

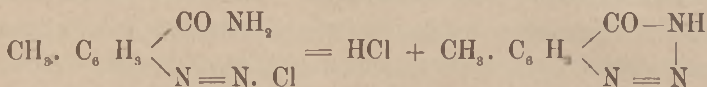
Ponieważ wywiązywanie się azotu wcale nie miało przytem miejsca, przeto widocznem już było z tego, że o-amido-p-toluylamid i w tym przypadku zachowuje się zupełnie podobnie jak o-fenylendwuamin. o-Fenylendwuamin pod wpływem kwasu azotawego przechodzi w fenylenazimid.



o-Amido-p-toluylamid przechodzi w tych samych warunkach w toluylazimid, widocznie w myśl następujących równań:







Wyniki chemicznego rozbioru mniemanie to w zupełności potwierdziły:

I.) 0·2146 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0·4669 gr. bezwodnika węglowego i 0·0882 gr. wody.

II.) 0·0950 gr. tejże istoty dały 22 cm. sz. azotu, przy 13°C i 729 mm. ciśn. barometr.

Obliczono dla $C_8\ H_7\ N_3\ O$		Znaleziono I	II
C_8—96	59·62%	59·34%	—
H_7— 7	4·35 „	4·57 „	—
N_3—42	26·09 „	—	26·10%
O—16	9·94 „	—	—
161	100·00		

Później dopiero przekonałem się, że i o-amido-benzamid tak samo się zachowuje i że odpowiedni benzazimid przed rokiem otrzymali A. WEDDIGE i HERMANN FINGER [1]).

Toluylazimid krystalizuje się z rozwodnionego wyskoku w białych igłach, które topnieją z równoczesnym rozkładem,

[1]) A. WEDDIGE u. H. FINGER: Jour. f. prakt. Chem. (II) **35**, 262.

lecz bez czernienia się, w 226°C. W wodzie jest on zupełnie nierozpuszczalny, bardzo łatwo rozpuszczalny w wyskoku, rozpuszczalny we wrzącym chloroformie, trudniej rozpuszczalny we wrzącym benzolu.

W zgęszczonych kwasach, np. w zgęszcz. kwasie solnym, jest toluylazimid łatwo rozpuszczalny, jednakowoż z roztworów tych za dodaniem wody wydziela się napowrót zupełnie niezmieniony.

W wodnikach alkalicznych, nawet w bardzo rozcieńczonych, jest bardzo łatwo rozpuszczalny.

Kwas m-homoantranilowy

(Kwas o-amido-p-toluylowy)

(1) $CH_3 . C_6 H_3 .$ (3) $NH_2 .$ (4) $COOH$.

Jeśli sinek o-amido-p-toluylowy ogrzewać będziemy z wodnikiem sodowym lub potasowym dopóty, dopóki jeszcze uwalnia się amoniak, to otrzymamy kwas m-homoantranilowy.

Kwas ten wydziela się z wytworu działania zapomocą kwasu solnego w postaci osadu krystalicznego, który się zbiera na sączku, osusza i z 95% wyskoku przekrystalizowuje, z przesączu zaś zapomocą eteru wykłóca się pozostałą resztę kwasu. Dogodniej jest pierwszą operacyję pominąć i całkowitą ilość kwasu homoantranilowego, zaraz po wydzieleniu go z wytworu zmydlania, eterem wykłócić, a materyję pozostającą po oddestylowaniu eteru z wyskoku przekrystalizować. Otrzymuje się w ten sposób w znacznie krótszym czasie produkt o wiele czystszy aniżeli metodą pierwszą.

I.) 0·2166 gr. kwasu osuszonego w eksyk. dały 0·5029 gr. bezwodnika węglowego i 0·1200 gr. wody.

II.) 0·1341 gr. kwasu (ta sama frakcyja) dały 11·5 cm. sz. azotu, przy 15°C i 726 mm. ciśn. barometr.

III.) 0·3235 gr. kwasu (mniej czystego) dały 0·1742 gr. wody i 0·7439 gr. bezwodnika węglowego.

IV.) 0·2022 gr. kwasu dały 18·6 cm. sz. azotu, przy 15°C i 729 mm. ciśn. bar.

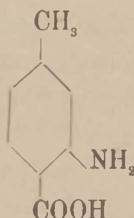
V.) 0·1661 gr. kwasu dały 14·8 cm. sz. azotu, przy 16°C i 746 mm. ciśn. bar.

Obliczono dla			Znaleziono:				
$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} NH_2 \\ COOH \end{matrix}$			I	II	III	IV	V
C_8	96	63,58%	63·32	—	62·70	—	—
H_9	9	5,96 „	6·15	—	5·97	—	—
N	14	9,27 „	—	9·62	—	10·36	10·23
O_2	32	21,19 „	—	—	—	—	—
	151	100·00					

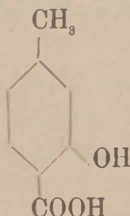
Kwas m-homoantranilowy krystalizuje się z 95% wyskoku w dość grubych, ściętych słupkach, z rozwodnionego wyskoku w niewyraźnych listkach lub w cienkich jak włos, pogiętych igłach.

Ogrzewany w rurce włoskowatej topnieje w przejrzysty płyn w 177°C, przyczem równocześnie w całej masie cieczy zaczynają się wywiązywać bańki gazów. Gazy te, jak się o tem umyślnem doświadczeniem przekonałem, są bezwodnikiem węglowym, pozostający zaś w rurce olej jest m-toluidiną; otrzymana z niej działaniem bezwodnika octowego acet-m-toluidina topniała w 65°C.

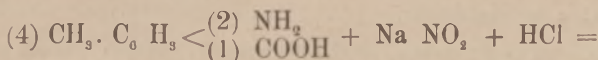
Rozkład ten potwierdza w zupełności ten wzór budowy dla kwasu m-homoantranilowego, który, już przez samą jego syntezę z m-nitro-p-toluidiny, trzeba było uważać za jedynie możliwy, tj. wzór



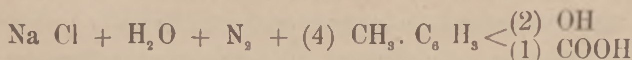
Wzór ten potwierdza jeszcze w wymowny sposób przemiana, jakiej kwas m-homo-antranilowy ulega pod wpływem kwasu azotawego. Jeśli mianowicie do rozczynu kwasu homoantranilowego w kwasie solnym dodamy azotynu sodowego i w kąpieli wodnej dopóty ciecz ogrzewamy, dopóki jeszcze uwalniają się bańki azotu, to wydzieli się brunatnawy osad nowego kwasu, topniejącego po kilkakrotnem przekrystalizowaniu z wody w 174°C (niepoprawiony). Kwas ten krystalizuje się w igłach, w wodnym rozczynie daje z chlorkiem żelazowym silne zabarwienie fioletowe i we wszystkich swych własnościach zgadza się zupełnie z kwasem m-homosalicylowym, który, jak to niewątpliwie dowiedziono, posiada budowę:



a ponieważ powstał z kwasu homoantranilowego przez proste zamienienie grupy amidowej na hydroxylową



$$(4)\ CH_3 . C_6\ H_3 < \begin{matrix} (2)\ NH_2 \\ (1)\ COOH \end{matrix} + Na\ NO_2 + HCl =$$



$$Na\ Cl + H_2O + N_2 + (4)\ CH_3 . C_6\ H_3 < \begin{matrix} (2)\ OH \\ (1)\ COOH \end{matrix}$$

przeto oczywistą jest rzeczą, że względne położenie pojedyńczych grup w obydwóch kwasach jest jednakowe.

Kwas m-homoantranilowy jest bardzo łatwo rozpuszczalny we wrzącym wyskoku, w zwykłym eterze i w benzolu, natomiast trudno rozpuszczalny we wrzącej wodzie, w eterze naftowym (frakcyja 100—120) i w dwusiarczku węgla.

Wodny jego rozczyn czerwieni niebieski papierek lakmusowy.

Posiada równocześnie własności kwaśne i zasadowe, czego dowodzi istnienie dwóch szeregów soli, z tlenkami metali i z kwasami, jednakowoż własności kwasowe przeważają w nim.

Wód grupy amidowej można w nim zastąpić rodniami kwasowemi, przez co naturalnie charakter zasadowy kwasu homo antranilowego zupełnie się zaciera.

Wzajemne sąsiednie (orto) położenie grupy amidowej i karboxylowej jest przyczyną wielkiej łatwości kondenzowania się kwasu homoantranilowego z rozmaitemi innemi ciałami, jak np. z mocznikiem, z eterem etylowym kwasu acetylooctowego itp., przyczem powstają wysoko topniejące produkta kondensacyi, których dokładne zbadanie jeszcze ciągle mię zajmuje.

Sól amonowa kwasu homoantranilowego, otrzymana przez rozpuszczenie kwasu w wodzie amoniakalnej i podparowanie, krystalizuje się w listkach, we wodzie trudno rozpuszczalnych.

Sól srebrowa, otrzymana przez zmieszanie ciepłych wodnych rozczynów soli amonowej i azotanu srebrowego, krystalizuje się w bardzo cienkich białych igiełkach. Rozpuszczalna w amoniaku.

Sól miedziowa wydziela się w postaci jasno zielonego, kłaczkowatego osadu, przy zadaniu rozczynu soli amonowej siarkanem miedziowym. W amoniaku rozpuszcza się z barwą niebieską.

Sól żelazowa powstaje jako kłaczkowaty, ciemno czekoladowy osad, przy zmieszaniu rozczynu soli amonowej z chlorkiem żelazowym. Rozpuszczalna w kwasie solnym i amoniaku.

Chlorowodan kwasu homoantranilowego krystalizuje się w igłach, które we wodzie są dość trudno rozpuszczalne.

Siarkan krystalizuje się w długich płaskich igłach. We wodzie łatwiej rozpuszczalny aniżeli chlorowodan.

Azotan jest we wodzie ze wszystkich tych trzech soli najłatwiej rozpuszczalny. Krystalizuje się dopiero po zupełnem wyparowaniu wody w niewyraźnych igłach.

Kwas o-formamido-p-toluylowy

(1) $CH_3 . C_6H_3$: (3) NH. COH. (4) COOH.

5 gr. kwasu m-homoantranilowego zmięszałem z 3 gr. krystalicznego kwasu mrówkowego. W zwykłej temperaturze nie zauważyłem żadnych oznak rozpoczynającego się działania, dopiero gdy kolbkę, po połączeniu jej z podniesionym chłodnikiem, zacząłem ogrzewać, kwas m-homoantranilowy rozpuszcza się, poczem prawie bezpośrednio ciecz, pomimo że płomień odstawiono, zaczyna wrzeć i krzepnie w krystaliczną masę ze śnieżno białych igiełek złożoną. Wytwór działania oczyszczono przez dwukrotną krystalizacyję z 95% wyskoku, w którym szczególniej pierwszą razą jest bardzo trudno rozpuszczalny, poczem przy rozbiorach otrzymałem liczby odpowiadające dość dobrze obliczonym dla kwasu formhomoantranilowego:

I). 0·2737 gr. kwasu osuszonego w eksykatorze dały 0·6015 gr. bezwodnika węglowego i 0·1361 gr. wody.

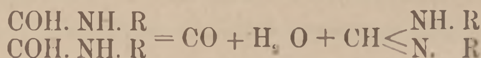
II). 0·1421 gr. kwasu dały 10,2 cm. sz. azotu, przy 22°C. i 735 mm. ciśn. barometr.

Oblicza się dla:			Znaleziono:	
$CH_3 . C_6 H_3 <^{NH.COH}_{COOH}$			I.	II
C_9	108	60·33%	59·94%	—
H_9	9	5·03 „	5·52 „	—
N	14	7·82 „	—	7·90%
O_3	48	26·82 „	—	—
	179	100·00		

Kwas o-formamido-p-toluylowy krystalizuje się w bardzo cienkich a długich, śnieżno białych igłach, które posiadają bardzo silny jedwabisty połysk, i grupują się zazwyczaj promienisto około jednego punktu. Ogrzany w rurce włoskowatej, zaczyna topnieć w 183°C. w białawą ciecz, z której wywiązują się bańki gazu, a która dopiero w 186—187°C. staje się zupełnie bezbarwną i przejrzystą.

We wrzącej wodzie i w wyskoku trudno rozpuszczalny, prawie zupełnie nierozpuszczalny w chloroformie i w benzolu. Posiada własności wybitnie kwaśne, nie rozpuszcza się w kwasach mineralnych, czerwieni niebieski papierek lakmusowy, bardzo łatwo rozpuszcza się w wodnikach alkalicznych i w amoniaku.

Ponieważ, jak wiadomo, znaczna ilość formylowanych pierwszorzędnych zasad aromatycznych, przy suchej destylacyi lub przy dłuższem gotowaniu, przechodzi podług równania

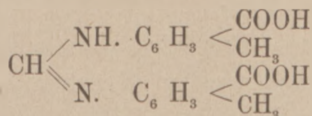


$$\begin{matrix} COH.NH.R \\ COH.NH.R \end{matrix} = CO + H_2O + CH <^{NH.R}_{N.R}$$

w nowe zasady zwane amidinowemi, chcąc się przeto przekonać, czy i z kwasu formhomoantranilowego nie dałby się otrzymać podobny związek amidinowy, poddałem go suchej destylacyi. Kwas formhomoantranilowy przy ogrzewaniu topnieje najpierw, potem zaczyna się silnie burzyć wskutek wywiązywania się pary wodnej i jakiegoś gazu posiadającego niemiły zapach a palącego się niebieskim płomieniem (pra-

wdopodobnie tlenek węgla CO), poczem w małej ilości destyluje się m-formtoluidina, którą już po charakterystycznym zapachu jako taką rozpoznałem, a następnie jeszcze niewątpliwie zidentyfikowałem przez przeprowadzenie jej w opisany już dawniej przeze mnie [1]) metenyldimetatolylamidin; przy dalszem wznoszeniu się temperatury, ostatecznie aż do czerwonego żaru, destyluje się, przy równoczesnem zwęgleniu się pewnej części substancyi, gęsty żółty, krystalicznie krzepnący olej. Krystaliczną istotę oddzieliłem przez silne prasowanie od części oleistych i krystalizowałem ją z rozcieńczonego wyskoku. Krystalizuje się zeń w białych igłach topniejących około 140°C. Związek ten posiada własności zasadowe, rozpuszcza się łatwo w kwasach, a z rozczynów tych wydzielają go napowrót ługi alkaliczne.

Łatwo rozpusza się w wyskoku, eterze i benzolu, nierozpuszczalny we wodzie. Być bardzo może, że jest to właśnie szukany amidin:



przekonać się jednak o tem nie mogłem, gdyż, skoro powtórnie, w celu otrzymania większej do rozbioru wystarczającej ilości tego związku, poddałem destylacyi znaczniejszą ilość kwasu formhomoantranilowego, otrzymałem tylko małe ilości formmetatoluidiny, obok bezwodnika węglowego i zwęglonej masy pozostającej w kolbce.

Kwas o-acetamido-p-toluylowy

(1) $CH_3 . C_6 H_3$: (3) $NH . CO . CH_3$. (4) COOH.

W celu otrzymania tego związku postępowano podobnie jak przy kwasie formacetamidotoluylowym. Kwas homoan-

[1]) St. Niementowski: Rozprawy i Sprawozd. Wydz. matem. przyrodn. Akadem. Umiej. T. XVIII.

tranilowy gotowano z bezwodnikiem octowym przy podniesionym chłodniku, wytwór działania, tj. gęsty olej wlano we wodę, po skrzepnięciu zebrano na sączku, przemyto, a po osuszeniu krystalizowano do stałego punktu topienia z rozwodnionego wyskoku. Pomimo że do działania użyto bezwodnika octowego, przebieg reakcyi jest o wiele mniej energiczny aniżeli przy działaniu kwasu mrówkowego na kwas homoantranilowy.

Oznaczenie azotu w substancyi osuszonej w eksykatorze dało następujące, zgodne z teoryją wyniki:

I). 0·2227 gr. kwasu dały 14,2 cm. sz. azotu, przy 10°C. i 744 mm. ciśn. barometr.

	Znaleziono	Oblicza się
	I	dla $CH_3 . C_6 H_3 < {COOH \atop NH . CO . CH_3}$
azotu .	7·49%	7·25%

Czysty kwas o-acetamido-p-toluylowy topnieje w 183°C. Bardzo łatwo rozpuszczalny w zimnym wyskoku, łatwo rozpuszczalny w zimnym chloroformie i we wrzącym benzolu. We wrzącej wodzie i w eterze naftowym jest kwas ten bardzo rozpuszczalny, ogółem jednak, jak to już z powyższego wynika, jest on we wszystkich rozczynnikach o wiele łatwiej rozpuszczalny aniżeli kwas o-formamido-p-toluylowy.

S ó l a m o n o w a kwasu o-amido-p-toluylowego krystalizuje się w rozgałęzionych igiełkach, które są we wodzie bardzo łatwo rozpuszczalne.

S ó l s r e b r o w a wydziela się jako biały, na pozór bezpostaciowy osad za dodaniem azotanu srebrowego do wodnego rozczynu soli amonowej. We wrzącej wodzie jest sól ta bardzo trudno rozpuszczalną, a po ostygnięciu rozczynu, po upływie dłuższego czasu, krystalizuje się w niewyraźnych grudkach, barwy brunatnawej.

W zachowaniu się kwasów: antranilowego i metahomoantranilowego wobec bezwodnika octowego istnieje pewna charakterystyczna różnica, która tem więcej zasługuje na wzmiankę, ile że zresztą wobec wielu innych ciał obydwa te związki zachowują się zupełnie jednakowo. Kwas antranilowy gotowany z nadmiarem bezwodnika octowego daje, jak wykazał Bedson [1]), kwas diacetyloantranilowy, topniejący w 220°C. Chcąc na tej samej drodze otrzymać kwas monoacetyloantranilowy, trzeba unikać nadmiaru bezwodnika octowego i należy się ograniczyć do równodrobinowych ilości obydwóch ciał. Natomiast, przy działaniu bezwodnika octowego na kwas m-homoantranilowy, nie zauważyłem nigdy tworzenie się kwasu diacetylohomoantranilowego, pomimo że zawsze używałem nadmiaru bezwodnika i pomimo że zazwyczaj, dla doprowadzenia działania do końca, płyn kilka godzin do wrzenia ogrzewałem. Wytworem działania był tu zawsze tylko kwas mono-acetylohomoantranilowy, topniejący w 183°C. Różnice te rozciągnąć można aż do różnic w punktach topliwości kwasów antranilowego i acetyloantranilowego z jednej, a kwasów m-homoantranilowego i acetylo-m-homoantranilowego z drugiej strony, jak to z następującego zestawienia wynika:

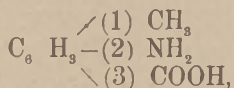
kwas antranilowy topnieje w 144—145°C.
jego monoacetylopochodny w 179—180°C.
Różnica wynosi 35°C.
kwas m-homoantranilowy topnieje w 177°C.
jego monoacetylopochodny w 183°C.
Różnica wynosi tu zatem tylko 6°C.

Być może, że pewne prawidłowości wystąpiłyby przy acetylopochodnych kwasu p-homoantranilowego [2]) (p. top.

---

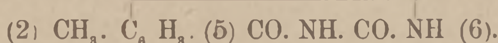
[1]) Bedson: *Jour. of the chem. Society* **37**,752.
[2]) O. Jacobson: Ber. d. d. chem. Ges. XIV, 2354. W. Panaotovic: Jour. f. pr. Chem. [II] **33**,62.

172°C) i tak zwanego kwasu β-amido-m-toluylowego[1]), który prawdopodobnie posiada budowę



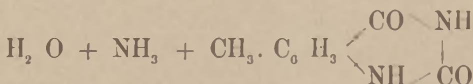
jednakowoż przy pierwszym ani Jacobsen ani Panaotovic acetylopochodnego nie opisali, a o drugim w ogóle nie wiele więcej wiemy nad to, że topnieje w 132°C!

m-Metyl-o-uramido-benzoyl



Kwas metahomoantranilowy przy stapianiu z mocznikiem zachowuje się zupełnie podobnie jak kwas antranilowy, w myśl równania:



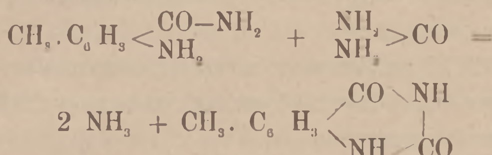


powstaje przytem nowy, w 300° jeszcze nietopniejący związek, który, przyjmując słownictwo użyte w podręczniku Kekulego, nazwaćby należało m-metyl-o-uramidobenzoylem. Równoważne ilości kwasu homoantranilowego i mocznika ogrzewają się w kąpieli parafinowej, w kolbce zaopatrzonej długą szyjką. Już w ciepłocie około 150°C zaczyna się wydzielać amoniak, jednakowoż dopiero w 180°C przebiega reakcyja w całej pełni, uchodzą amoniak i woda obok małych ilości m-toluidiny, pochodzącej z częściowego rozkładu kwasu homoantranilowego. Ostatecznie podnosi się temperaturę ką-

[1]) O. Jacobsen: loc. cit.

pieli zwolna do 200°C, przyczem płynna dotychczas zawartość kolbki zestala się w twardą krystaliczną masę m-metyl-o-uramidobenzoylu.

Ten sam związek tworzy się przy stapianiu o-amido-p-toluylamidu (t. j. amidu kwasu m-homo-antranilowego) z mocznikiem, podług równania



Wytwór działania jest w tym razie znacznie czyściejszy aniżeli przy kondenzacyi kwasu homoantranilowego z mocznikiem, a to głównie z tego powodu, że produktem ubocznym przy tej reakcyi jest tylko gazowy amoniak, podczas gdy przy kondenzacyi kwasu homoantranilowego z mocznikiem powstają, obok m-metyl-o-uramidobenzoylu i amoniaku, zawsze jeszcze woda i mniejsze lub większe ilości, stosownie do wysokości ciepłoty, m-toluidiny i bezwodnika węglowego.

Oczyszczenie m-metyl-o-uramidobenzoylu przedstawiało zrazu wielkie trudności, związek ten bowiem, podobnie jak i o-uramidobenzoyl, jest we wszystkich częściej używanych rozczynnikach bardzo trudno rozpuszczalny, albo też źle się z nich krystalizuje, co szczególniej ma miejsce przy partyjach otrzymanych z kwasu homoantranilowego. Dopiero w wyskoku amylowym i w kwasie octowym znalazłem dla tego związku możliwe rozczynniki. Obydwa, a szczególniej kwas octowy lodowaty, rozpuszczają w temperaturze wrzenia nieco znaczniejsze ilości m-metyl-o-uramidobenzoylu, który przy stygnięciu rozczynów wydziela się: z wyskoku amylowego w rozgałęzionych białych igiełkach, a z kwasu octowego w żółtawych bardzo cienkich płytkach.

Przy rozbiorach rozmaitych partyj tego związku otrzymałem następujące liczby:

I.) 0·2501 gr. związku (otrzymanego z amidotoluylamidu) surowego dały 0·5494 gr. bezwodnika węglowego i 0·1042 gr. wody i pozostawiły w czółenku 0·0019 gr. popiołu.

II.) 0·2404 gr. tegoż związku, przekrystalizowanego z wyskoku etylowego dały 0·5390 gr. bezwodnika węglowego i 0·1067 gr. wody.

III.) 0·2170 gr. surowego związku, otrzymanego z kwasu homoantranilowego, dały 30·4 cm. sz. azotu, przy 20°C i 731,5 mm. ciśnien. barometrycz.

IV.) 0·3022 gr. związku krystalizowanego z lodowego kwasu octowego (osuszony w 120°C) dały 0·6776 gr. bezwodn. węgl. i 0·1272 gr. wody.

V.) 0·1970 gr. tegoż związku (osuszonego w 120°) dały 28·2 cm. sz. azotu, przy 19°C i 735 mm. ciśn. barom.

Oblicza się			Znaleziono				
dla $CH_3 . C_6H_3 \langle {CO - NH \atop NH - CO} \rangle$			I:	II:	III.	IV.	V.
C_9	—108	61,36%	60·37	61·14	—	61·12	—
H_8	8	4,54 „	4·66	4·91	—	4·68	—
N_2	28	15,91 „	—	—	15·49	—	15·96
O_2	32	18,18 „	—	—	—	—	—
	176	99,99					

m-Metyl-o-uramidobenzoyl jest ciałem natury obojętnej, nie rozpuszcza się ani w rozcieńczonych kwasach ani w alkaliach. Tylko w zgęszczonym kwasie siarkowym jest rozpuszczalny, z rozczynu tego wydziela się, po wlaniu do wody, zupełnie niezmieniony. Dopiero w wyższej temperaturze, około 200°C, działa kwas siarkowy zgęszczony na m-metyl-o-uramidobenzoyl, prawdopodobnie podstawiająco; z rozczynu bowiem takiego za dodaniem wody nic się nie wydziela, wytworu działania dotychczas jednak dokładniej nie badałem.

m-Metyl-o-uramidobenzoyl ogrzewany szybko w rurce włoskowatej nie ulega jeszcze w cieplocie 300°C żadnej zmianie, jednakowoż przy bardzo powolnem ogrzewaniu zaczyna już około 250°C czernieć, ale nawet i tym razem przy 300°C nie można jeszcze było zauważyć właściwego topienia się substancyi. Przestalać go można jak się zdaje bez zmiany; pary jego posiadają właściwy, w większych ilościach kłujący zapach. W wyskoku etylowym i w acetonie, jakoteż we wodzie, w temperaturach wrzenia rozpuszcza się bardzo mało, o wiele trudniej rozpuszcza się we wrzącym chloroformie, a we wrzącym benzolu rozpuszczają się zaledwie ślady tego związku; nieco znaczniejsze ilości rozpuszczają się we wrzącym wyskoku amylowym, jakoteż, w wyższym jeszcze stopniu, w lodowatym kwasie octowym.

Chcąc, jak to już we wstępie zaznaczyłem, związek ten przeprowadzić w odpowiednią substancyję macierzystą, w m-toluchinazolinę, poddałem go destylacyi z pyłkiem cynkowym; ponieważ na razie rozporządzałem tylko nieznacznemi ilościami tego związku, i to jeszcze zupełnie nieoczyszczonego, przeto nie otrzymałem też jeszcze żadnych pozytywnych rezultatów, zamierzam jednakowoż doświadczenia poniższe w najbliższym czasie powtórzyć z większemi ilościami zupełnie czystej istoty.

2 gr. surowego m-metyl-o-uramidobenzoylu destylowałem z dziesięciokrotną ilością pyłku cynkowego, z rury z trudno topliwego szkła, w temperaturze ciemno czerwonego żaru. Wytworem działania był gęsty żółty olej obok małej ilości stałego ciała, które jeszcze w 300°C nie topniało, a które prawdopodobnie było niezmienionym m-metyl-o-uramidobenzoylem. Olej przemyto wodą, wykłócono eterem, eteryczny wyciąg osuszono chlorkiem wapniowym i eter oddestylowano, gdy jednak pozostałość skrystalizować się nie chciała, traktowano ją rozwodnionym kwasem solnym. Olej rozpuszcza się w niem tylko częściowo; ażeby więc oddzielić część zasadową od obojętnego oleju, wykłócono kwaśny roz-

czyn eterem, z którego po oddestylowaniu krystalizuje się stały związek w 94°C topn., rozpuszczalny bardzo łatwo we wszystkich częściej używanych rozczynnikach, a którego rozbiór okazał, że jest on o-amido-p-tolunitrilem.

0·1222 gr. istoty osuszonej w eksykatorze dały 0·3222 gr. bezwodnika węglowego i 0·0696 gr. wody

	Znaleziono	Oblicza się dla $C_8 H_8 N_2$
C	71·90%	72·72%
H	6·33 „	6·06 „

Związek ten prawdopodobnie był już pierwotnie zawartym w o-amido-p-toluylamidzie, który do otrzymania m-metyl-o-uramidobenzoylu był użytym.

Z rozczynu w kwasie solnym, za dodaniem wodnika sodowego wdziela się wolna zasada w postaci oleistych kropli. Z chlorkiem platynowym otrzymuje się bezpostaciowy żółty osad soli podwójnej, a z chlorkiem żelazowym przy ogrzaniu czerwonawe zabarwienie, które następnie przechodzi w ciemno fioletowe, pochodzące od wydzielającego się kłaczkowatego osadu. Chlorowodan ten w eksykatorze krystalizuje się w niewyraźnych blaszkach, we wodzie bardzo łatwo rozpuszczalnych, których ilość do rozbiorów była niewystarczającą.

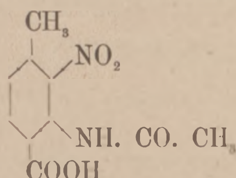
Kwas nitro-o-acetamido-p-toluylowy

$(1)\ CH_3.\ C_6H_2 : (3)\ NH.\ CO.\ CH_3.\ (4)\ COOH\ (?)\ NO_2$

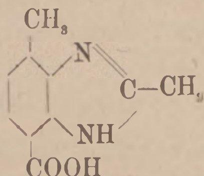
Doświadczenia poniżej opisane przedsięwziąłem zrazu w nadziei, że nitrując kwas acethomoantranilowy i redukując go następnie, otrzymam anhydrokwas, podobny ze swej budowy do kwasu m-p-anhydroacetdiamidobenzoesowego, opisanego przez Kaisera[1]). Spodziewałem się bowiem, że kwas

[1]) Adolf Kaiser: Ber. d. d. chem. Ges. XVIII 2944.

powstający przy nitrowaniu kwasu acet-m-homoantranilowego mieć będzie budowę:



a wówczas przy redukcyi powinienby powstać anhydrokwas budowy:



Pomimo, że dotychczas nie powiodło mi się dowieść, który z atomów wodu nowo wstępująca grupa nitroylowa w kwasie acethomoantranilowym podstawia, podaję otrzymane wypadki, głównie dlatego ażeby zaznaczyć kierunek dalszych moich prac.

Kwas o-acetamido-p-toluylowy nitrowałem zgęszcz. kwasem azotowym (c. g. 1,50) w temperaturze 15—25°C. Używać należy sześciokrotną ilość kwasu azotowego, gdyż, w razie użycia mniejszej ilości, pod koniec działania zaczyna się wydzielać powstały nitrozwiązek, cała zawartość probierki krzepnie w masę krystaliczną, uniemożliwiając tem samem dokładne znitrowanie pozostałej reszty kwasu acethomoantranilowego.

Wytwór działania wlewa się w wodę, przemywa, a po osuszeniu krystalizuje się kilkakrotnie, aż do stałego punktu topliwości, z rozwodnionego wyskoku. Otrzymuje się w ten sposób zazwyczaj $^2/_3$ ciężaru użytego kwasu acethomoantranilowego — w formie czystego mononitrokwasu.

I.) 0·2491 gr. kwasu osuszonego w eksykatorze dały 0·4606 gr. bezwodnika węglowego i 0·1041 gr. wody.

II.) 0·1383 gr. tegoż kwasu dały 14,7 cm. sz. azotu, przy 21°C i 730 mm. cisn. barometr.

	Oblicza się		Znaleziono	
dla $CH_3 . C_6H_2 (NH. CO CH_3) NO_2 . COOH$			I	II
C_{10} . .	120 . .	50·42%	50·42%	—
H_{10} . .	10 . .	4·20 „	4·64 „	—
N_2 . .	28 . .	11·77 „	—	11·65%
O_5 . .	80 . .	33·61 „	—	—
	238	100·00		

Kwas mononitro-o-acetamido-p-toluylowy topnieje w 210°C. Krystalizuje się w jasno-żółtych igłach, które w alkoholu już na zimno łatwo się rozpuszczają, a jeszcze łatwiej rozpuszczają się w acetonie. Rozpuszczalny w eterze i w chloroformie, bardzo trudno rozpuszczalny w wrzącym benzolu. W zimnej wodzie nierozpuszczalny, we wrzącej rozpuszczają się zaledwie ślady tego kwasu. Gdy do rozczynu takiego dodamy chlorku żelazowego, powstaje jasno-żółty, kłaczkowaty osad, w kwasie solnym rozpuszczalny.

Kwas nitroacethomoantranilowy z trudnością tylko daje się zredukować. Wytworem działania nie jest jednak prawdopodobnie anhydrokwas tylko amidoacetamidotoluylkwas, tak przynajmniej wnoszę na razie z przemiany jakiej na powietrzu ulega wytwór działania w alkalicznym rozczynie. Mianowicie zamienia on się przytem bardzo szybko, widocznie wskutek utlenienia, w fioletowy, metalicznie połyskujący barwnik, który w wyskoku rozpuszcza się dość trudno w wodzie nadzwyczaj łatwo, zawsze nadając barwę czerwoną. Z rozczynu wodnego strąca go w zupełności cukier ołowiowy w postaci niebieskiego, nierozpuszczalnego laku.

Kwas nitro-homoantranilowy
$(1) CH_3 . C_6H_2 : (3) NH_2 . (4) COOH. (?) NO_2$.

Kwas nitroacethomoantranilowy gotowałem w celu zmydlenia go z wodnikiem potasowym. Z wytworu działania krystalizuje się przy ostygnięciu sól potasowa kwasu nitrohomoantranilowego, którą oczyściłem przez krystalizowanie z wody. Z wodnego rozczynu tej soli wydzieliłem wolny kwas nitrohomoantranilowy w postaci jasno żółtych igiełek, które, po przemyciu na sączku wodą, osuszeniu i po przekrystalizowaniu z rozwodnionego wyskoku, rozbierałem.

I.) 0·2553 gr. kwasu osuszonego w 110—115°C dały 0·4599 gr. bezwodnika węglowego i 0·0991 gr. wody.

II.) 0·0923 gr. tegoż kwasu dały 12,2 cm. sz. azotu, przy 23°C i 739 mm. ciśn. barometrycz.

Oblicza się		Znaleziono	
dla	$CH_3 . C_6H_2 . NO_2 . COOH. NH_2$	I	II
C_8—96	48·98%	49·13%	—
H_8— 8	4·08 „	4·31 „	—
N_2—28	14·28 „	—	14·56%
O_4—64	32·65 „	—	—
196	99·99		

Kwas ten zawiera jednę drobinę wody krystalizacyjnej, którą częściowo już na powietrzu utraca, i widocznie z tego powodu znaleziono przy oznaczeniach wody nieco za niskie liczby.

Przy ogrzewaniu w rurce włoskowatej kwas ten mięknie w 240°, a topnieje w 245°, przyczem równocześnie czernieje. W wyskoku i w acetonie już na zimno bardzo łatwo rozpuszczalny, bardzo trudno rozpuszczalny w chloroformie, prawie zupełnie nierozpuszczalny w benzolu. Rozpuszczalny w eterze etylowym, nierozpuszczalny w eterze naftowym.

We wrzącej wodzie rozpuszczalny, wydziela się prawie zupełnie przy ostygnięciu rozczynu w żółtych igłach.

Sól potasowa kwasu nitrohomoantranilowego krystalizuje się w czerwonawo złotych, promienisto ułożonych igiełkach. We wrzącej wodzie jest ona bardzo łatwo rozpuszczalną. Zawiera dwie drobiny wody krystalizacyjnej.

I. 0·5632 gr. soli straciły w 110°C 0·0758 gr. wody.

II. 0·2469 gr. osuszonej soli dały 0·0859 gr. K_2SO_4.

Znaleziono		Oblicza się
	I	dla $C_8H_7N_2O_4K + 2aq$
wody .	13·46%	13·33
	II	Oblicza się dla soli bezwodnej
potasu .	15·60%	16·66%

Lwów, w październiku 1888 r.
Laboratoryjum chemii ogólnej c. k. Szkoły politechnicznej.



